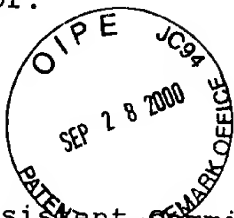


0300

PATENT
2870-137P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Shoji YASUDA
Appl. No.: 09/617,433 Group: Unknown
Filed: July 14, 2000 Examiner: UNKNOWN
For: THERMALLY PROCESSED IMAGE FORMING
MATERIAL



LETTER

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

September 28, 2000

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):


<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	203413	July 16, 1999
JAPAN	273591	September 28, 1999

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
Marc S. Weiner, #32,181

MSW/sh
2870-137P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Shoji: YASUDA
09/617,433
Filed July 14, 2000
2870-137P
BIRCH, STEWART,
KOLASCH & BIRCH, LLP
(703) 205-8000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 9月28日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第273591号

出 願 人
Applicant(s):

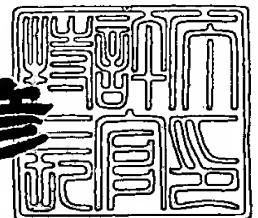
富士写真フイルム株式会社



2000年 3月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3020406

【書類名】 特許願

【整理番号】 99329J

【提出日】 平成11年 9月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社 足柄研究所内

【氏名】 安田 庄司

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095843

【弁理士】

【氏名又は名称】 釜田 淳爾

【連絡先】 0 3 - 3 2 7 1 - 1 3 3 1

【選任した代理人】

【識別番号】 100092635

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩澤 寿夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100096219

【弁理士】

【氏名又は名称】 今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048046

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800464

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像画像記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、非感光性有機銀塩、還元剤、およびバインダーを有する熱現像画像記録材料において、前記非感光性有機銀塩が $1,800 \text{ kg/cm}^2$ 以上の超高压分散機で微粒子化されたものであることを特徴とする、熱現像画像記録材料。

【請求項 2】 支持体上に、非感光性有機銀塩、還元剤、およびバインダーを有する熱現像画像記録材料において、前記非感光性有機銀塩が、水または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする銀イオン溶液と、水、有機溶剤または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする脂肪酸アルカリ金属塩の溶液とを、密閉混合手段中で混合して反応させ、その後、 $1,800 \text{ kg/cm}^2$ 以上の超高压分散機で微粒子化されたものであることを特徴とする熱現像画像記録材料。

【請求項 3】 超高压分散機による微粒子化を超高压ジェット流内で行うことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の熱現像画像記録材料。

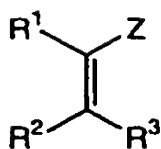
【請求項 4】 支持体上の画像形成層が感光性ハロゲン化銀を含み、画像形成層のバインダーの 50 重量%以上がガラス転移温度が $-30^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ のポリマーラテックスであることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載の熱現像画像記録材料。

【請求項 5】 支持体上の画像形成層側に形成された層の少なくとも一層が造核剤を含むことを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかに記載の熱現像画像記録材料。

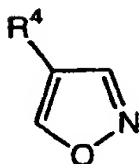
【請求項 6】 前記造核剤が、下記式(1)で表される置換アルケン誘導体、下記式(2)で表される置換イソオキサゾール誘導体、および下記式(3)で表されるアセタール化合物からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物であることを特徴とする、請求項 5 に記載の熱現像画像記録材料。

【化 1】

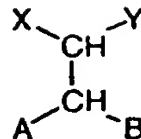
式(1)



式(2)



式(3)



〔式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 Z は電子吸引性基またはシリル基を表す。式(1)において、 R^1 と Z 、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^2 、あるいは R^3 と Z は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

式(2)において、 R^4 は置換基を表す。

式(3)において、 X 、 Y はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 A 、 B はそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基またはヘテロ環アミノ基を表す。式(3)において、 X と Y 、あるいは A と B は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像画像記録材料に関するものであり、特に写真製版用に適したスクヤナー、イメージセッター用熱現像画像記録材料および医療用熱現像画像記録材料に関し、さらに詳しくは、 D_{max} （最高濃度）が高く、カブリが低く、かつ保存性も良い画像を得ることが可能な、写真製版用および医療用の熱現像画像記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

支持体上に感光層を有し、画像露光することで画像形成を行う感光材料が、数多く知られている。その中には、環境保全に寄与し画像形成手段を簡易化できるシステムとして、熱現像により画像を形成する技術がある。

近年、写真製版分野においては環境保全や省スペースの観点から処理廃液の減

量が強く望まれるようになっている。そこで、レーザー・スキャナーまたはレーザー・イメージセッターにより効率的に露光させることができ、かつ高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる写真製版用途の熱現像画像記録材料に関する技術開発が必要とされている。このような熱現像画像記録材料によれば、溶液系処理化学薬品を必要としない、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することが可能になる。

【0003】

熱現像により画像を形成する方法は、例えば米国特許第3,152,904号明細書、同第3,457,075号明細書、およびD. モーガン (Morgan) とB. シェリー (Shelly) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems) A」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第2頁、1969年) に記載されている。このような熱現像画像記録材料は、還元可能な非感光性の銀源 (例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒 (例えばハロゲン化銀)、および銀の還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有する。画像記録材料は常温で安定であるが、露光後に高温 (例えば、80℃以上) に加熱したときに、還元可能な銀源 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光により形成された潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色になり、非露光領域と対照をなすことから画像の形成がなされる。

【0004】

従来から知られている熱現像画像記録材料は、トルエン、メチルエチルケトン (MEK)、メタノールなどの有機溶剤を溶媒とする塗布液を塗布することにより画像形成層を形成しているものが多い。有機溶剤を溶媒として用いることは、製造工程で人体へ悪影響が及ぶだけでなく、溶剤の回収その他の工程が必要になるためコスト上も不利である。

【0005】

そこで、水を溶媒とする塗布液を用いて画像形成層を形成する方法が提案されている。例えば特開昭49-52626号公報、特開昭53-116144号公報などには、ゼラチンをバインダーとする画像形成層が記載されている。また特開昭50-151138号公報には、ポリビニルアルコールをバインダーとする画像形成層が記載されている。さらに特開昭60-61747号公報には、ゼラチンとポリビニルアルコールを併用した画像形成層が記載されている。これ以外の例として特開昭58-28737号公報には、水溶性ポリビニルアセタールをバインダーとする画像形成層が記載されている。このようなバインダーを用いれば、水溶媒の塗布液を用いて画像形成層を形成することができるため、環境面およびコスト面のメリットは大きい。

【0006】

しかしながら、ゼラチン、ポリビニルアルコール、水溶性ポリアセタールなどのポリマーをバインダーとして用いると、現像部の銀色調が本来好ましいとされる黒色からかけ離れた茶色や黄色になるうえ、露光部の黒化濃度が低くて未露光部の濃度が高い等の問題があり、商品価値が著しく損なわれたものしか得られなかった。また、有機銀塩との相溶性が悪く、塗布面質上実用に耐える塗布物が得られないという問題もあった。

【0007】

欧州特許公開第762, 196号公報、特開平9-90550号公報等には、熱現像画像記録材料に用いる感光性ハロゲン化銀粒子に第V I I族またはV I I族の金属イオンまたは金属錯体イオンを含有させること、および画像記録材料中にヒドラジン誘導体を含有せしめて高コントラストな写真特性を得ることができると開示されている。しかし、水溶媒の塗布液で用いる上記バインダーとヒドラジンのような造核剤を併用すると、高コントラストな画像を得ることはできるが、カブリが生じやすい問題があった。

このため、 D_{max} （最高濃度）が高く、カブリが低い写真製版用途に最適な画像を得ることが可能な写真製版用の熱現像画像記録材料を提供することが望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の解決しようとする第一の課題は、 D_{max} （最高濃度）が高く、カブリが低く、かつ保存性もよい画像を得ることが可能な熱現像画像記録材料を提供することにある。

さらに、本発明の解決しようとする第二の課題は環境面・コスト面で有利な水系塗布可能な熱現像画像記録材料を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記の課題を解決するために鋭意検討を進めた結果、一定の圧力下で微粒子化した非感光性有機銀塩を用いれば優れた熱現像画像記録材料を製造していることを見出し、本発明を提供するに至った。

すなわち本発明は、支持体上に、非感光性有機銀塩、還元剤、およびバインダーを有する熱現像画像記録材料において、前記非感光性有機銀塩が $1,800 \text{ kg/cm}^2$ 以上の超高压分散機で微粒子化したものであることを特徴とする、熱現像画像記録材料を提供するものである。また、本発明は、支持体上に、非感光性有機銀塩、還元剤、およびバインダーを有する熱現像画像記録材料において、前記非感光性有機銀塩が、水または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする銀イオン溶液と、水、有機溶剤または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする脂肪酸アルカリ金属塩の溶液とを、密閉混合手段中で混合して反応させ、その後、 $1,800 \text{ kg/cm}^2$ 以上の超高压分散機で微粒子化したものであることを特徴とする熱現像画像記録材料を提供するものでもある。

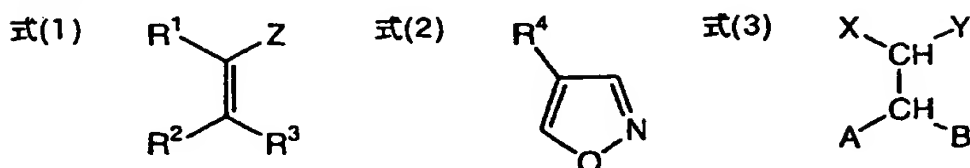
【0010】

本発明では、超高压分散機による微粒子化を超高压ジェット流内で行うことが好ましい。また、支持体上の画像形成層が感光性ハロゲン化銀を含み、画像形成層のバインダーの50重量%以上がガラス転移温度が $-30^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ のポリマーテックスであることが好ましい。また、支持体上の画像形成層側に形成された層の少なくとも一層が造核剤を含むことが好ましい。さらに、造核剤が、下記式(1)で表される置換アルケン誘導体、下記式(2)で表される置換イソオキサゾ

ール誘導体、および下記式(3)で表されるアセタール化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物であることが好ましい。

【0011】

【化2】



【0012】

[式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。式(1)において、 R^1 とZ、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^2 、あるいは R^3 とZは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

式(2)において、 R^4 は置換基を表す。

式(3)において、X、Yはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、A、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基またはヘテロ環アミノ基を表す。式(3)において、XとY、あるいはAとBは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

【0013】

【発明の実施の形態】

以下において、本発明の熱現像画像記録材料について詳細に説明する。

本発明の熱現像画像記録材料は、支持体上に、非感光性有機銀塩、還元剤、およびバインダーを少なくとも有するものである。その特徴は、1, 800 kg/cm²以上の超高压分散機で微粒子化した非感光性有機銀塩を用いる点にある。このような非感光性有機銀塩を用いることによって、Dmax（最高濃度）が高く、カブリが低く、かつ保存性もよい熱現像画像記録材料を提供することができる。

【0014】

本発明に用いることができる非感光性有機銀塩（以下、有機銀塩と記すことがある）は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）および還元剤の存在下で、80℃あるいはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は、還元可能な銀イオン源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0～10.0の範囲の錯体安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5～70重量%を構成することができる。好ましい有機銀塩として、カルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を挙げることができる。具体的には、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脳酸銀、これらの混合物などを挙げることができる。

【0015】

本発明においては、上記の有機酸銀ないしは有機酸銀の混合物の中でも、ベヘン酸銀含有率75モル%以上の有機酸銀を用いることが好ましく、ベヘン酸銀含有率85モル%以上の有機酸銀を用いることがさらに好ましい。ここでベヘン酸銀含有率とは、使用する有機酸銀に対するベヘン酸銀のモル分率を示す。本発明に用いる有機酸銀中に含まれるベヘン酸銀以外の有機酸銀としては、上記の例示有機酸銀を好ましく用いることができる。

【0016】

本発明に好ましく用いられる有機酸銀は、水または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする銀イオン溶液と、水、有機溶剤または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする脂肪酸アルカリ金属塩の溶液とを、反応させることにより調製される。例えば、上記の有機酸のアルカリ金属塩（Na塩、K塩、Li塩等が挙げられる）溶液または懸濁液と硝酸銀を反応させることにより調製することが好ましい。これらの調製方法については、特願平11-104187号明細書の段落番号00

1 9 ~ 0 0 2 1 に記載の方法を用いることができる。

【0 0 1 7】

銀イオン溶液と有機酸アルカリ金属塩との反応は、密閉容器中で行うことが好ましい。特に、液体を混合するための密閉手段の中に硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液を添加することにより有機酸銀を調製する方法を好ましく用いることができる。具体的には、特願平 1 1 - 2 0 3 4 1 3 号明細書に記載されている方法を用いることができる。本発明においては有機酸銀の調製時に、硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液、あるいは反応液には水に可溶な分散剤を添加することができる。ここで用いる分散剤の種類および使用量については、特願平 1 1 - 1 1 5 4 5 7 号明細書の段落番号 0 0 5 2 に具体例が記載されている。

【0 0 1 8】

本発明に用いる有機酸銀は第 3 アルコールの存在下で調製することが好ましい。第 3 アルコールとしては、好ましくは総炭素数 1 5 以下の化合物が好ましく、1 0 以下の化合物が特に好ましい。好ましい第 3 アルコールの例としては、t e r t - ブタノール等が挙げられるが、本発明で使用する第 3 アルコールはこれに限定されない。

本発明に用いる第 3 アルコールの添加時期は有機酸銀調製時のいずれのタイミングでもよいが、有機酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、有機酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。また、本発明で用いる第 3 アルコールは、有機酸銀調製時の溶媒としての水に対して重量比で 0 . 0 1 ~ 1 0 の範囲で使用するが、0 . 0 3 ~ 1 の範囲で使用するが好ましい。

【0 0 1 9】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状やサイズは特に制限されないが、特願平 1 1 - 1 0 4 1 8 7 号明細書の段落番号 0 0 2 4 に記載のものを好ましい。有機銀塩の形状は、有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像から求めることができる。有機銀塩の粒子サイズは、例えば体積加重平均直径は、液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られ、また、透過型電子顕微鏡像から求

めることもできる。平均粒子サイズとしては、 $0.05\mu\text{m}\sim 10.0\mu\text{m}$ が好ましい。より好ましい平均粒子サイズは $0.1\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ 、さらに好ましい平均粒子サイズは $0.1\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ である。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率（変動係数）は好ましくは80%以下、より好ましくは50%以下、さらに好ましくは30%以下である。測定方法としては、上記の方法により得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。

【0020】

本発明に用いる有機銀塩は、脱塩したものであることが好ましい。脱塩法は特に制限されず、公知の方法を用いることができるが、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。限外濾過の方法については、特願平 1 1 - 1 1 5 4 5 7 号明細書に記載の方法を用いることができる。

【0021】

本発明では、高S/Nで、粒子サイズが小さく、凝集のない有機銀塩固体分散物を得る目的で、画像形成媒体である非感光性有機銀塩を含み、かつ感光性銀塩を実質的に含まない水分散液を、超高压分散機を用いて調製する。超高压分散機の具体例として、図1または図2に示す分散セルを有する分散機が挙げられる。

【0022】

図1は分散機の分散セル部の断面図である。図中、1は先端にオリフィス3を有するノズルである。オリフィス3の径は 0.1mm から 0.2mm で任意に選べる。材料は好ましくはジルコニア製である。2はアブゾープションセルと呼ばれ、好ましくは内径 $0.5\sim 1\text{mm}$ （任意に選べる）長さ 1cm の、ジルコニア製などのセルを複数個つなげた構成である。それぞれのセルの間には内径の大きなPEEK製シール8があり、凹になっている。4は液反転用プラグ、5は液を層流または乱流にするカップリング、6は分散前の液の入口、7は分散後の液の出口である。

【0023】

分散前の液は、高圧ポンプで増圧し、入口 6 から入り、ノズル 1 から矢印に示すようにジェット流となってアブソープションセル 2 に突入させる。ジェット流は液反転用プラグ 4 で反転してその流体の外側にそって戻ってくる。往復の液流の間でせん断力が生じ、分散または乳化が起こる。またセルのシール 8 の凹部（後記図 3 の説明参照）でミキシングが起こる。出口 7 に背圧をかけることもできる。

図 1 の装置は、分散する処理液を、ディゾルバーやコロイドミルなどで予め粗分散して用いることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

図 2 は別の分散機の分散セル部の断面図である。図中、1 1 は先端にオリフィス 1 3 を有するノズルである。オリフィス 1 3 の径は 0. 1 mm から 0. 2 mm で任意に選べる。材料は例えばジルコニア製である。1 2 はアブソープションセルと呼ばれる内径 0. 5 ～ 1 mm（任意に選べる）長さ 1 c m の、ジルコニア製などのセルで、複数個つなげて使用する。セルの間には内径の大きなシール 1 8 があり、凹になっている。1 4 はプラグであり、液は反転せず右方向に流れる。1 5 は液を層流または乱流にするカップリング、1 6 は分散前の液の入口、1 7 は分散後の液の出口である。1 9 は液入口 1 6 から導入される液と混合する組成物または粉体の入口である。ここにポンプやホッパーなどの粉体導入装置を取り付けて、液や粉体を導入する。

【 0 0 2 5 】

分散前の液は、高圧ポンプで増圧し、入口 1 6 から入り、ノズル 1 1 からジェット流となってアブソープションセル 1 2 に突入させる。ジェット流はセル 1 2 の内壁やシール 1 8 の凹部でせん断を生じ、分散、混合、乳化が起こる。出口 1 7 に背圧をかけることも好ましい。

図 2 の分散セルを用いると、ポリビニールアルコールなどの分散剤と、ウェットケーキ状の有機銀塩を、あらかじめ粗分散することなく、セルの異なる入口から導入、分散することができる。

図 3 は、図 1 および図 2 で示したシール 8 または 1 8 の拡大図である。図中 2 0 がアブソープションセル、2 1 が P E E K 製シール、2 2 が凹部である。

【0026】

図1および図2では、分散液および組成物を、分解や蒸発などのない範囲で任意の温度に調節してから導入することが可能である。また分散後の液は、熱交換器などで、凍結などのない範囲で任意の温度に冷却することができる。

図2の出口17にさらに図1の分散セルまたは図2の分散セルをさらに接続することもできる。

本発明で用いる分散機の実例としては、BEE INTERNATIONAL社製、DeBEE 2000、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、マイクロフルイダイザーM-110S-EH、G10Zインタラクションチャンバーなどが挙げられる。

【0027】

本発明では、 $1,800\text{ kg/cm}^2$ 以上の超高压分散機を用いて非感光性有機銀塩を微粒子化する。図1および図2では、有機銀塩の液の入口（6または16）を超高压にする。

超高压分散機において、 $1,800\text{ kg/cm}^2$ 以上の圧力を加える。より好ましくは $2,000\text{ kg/cm}^2$ 以上、さらに好ましくは $3,000\text{ kg/cm}^2 \sim 5,000\text{ kg/cm}^2$ の圧力を加える。圧力は一定であることが好ましい。

【0028】

超高压分散機による微粒子化は、超高压ジェット流内で行うことが好ましい。ジェット流の初速は流速 300 m/秒 以上が好ましく、より好ましくは 400 m/秒 以上、さらに好ましくは 600 m/秒 以上である。なお、本発明のジェット流とは、液流をいう。

【0029】

本発明で用いる有機銀塩固体微粒子分散物の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。具体的には、体積荷重平均直径の標準偏差を体積荷重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が80%以下、より好ましくは50%以下、さらに好ましくは30%以下である。

【0030】

本発明に用いる有機銀塩固体微粒子分散物は、少なくとも有機銀塩と水からな

るものである。有機銀塩と水との割合は特に限定されるものではないが、有機銀塩の全体に占める割合は5～50重量%であることが好ましく、特に10～30重量%の範囲が好ましい。前述の分散助剤を用いることは好ましいが、粒子サイズを最小にするのに適した範囲で最少量使用するのが好ましく、有機銀塩に対して0.5～30重量%、特に1～15重量%の範囲が好ましい。

本発明で用いる有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として0.1～5 g/m²が好ましく、さらに好ましくは1～3 g/m²である。

【0031】

本発明にはCa、Mg、ZnおよびAgから選ばれる金属イオンを非感光性有機銀塩へ添加することが好ましい。Ca、Mg、ZnおよびAgから選ばれる金属イオンの非感光性有機銀塩への添加については、ハロゲン化物でない、水溶性の金属塩の形で添加することが好ましく、具体的には硝酸塩や硫酸塩などの形で添加することが好ましい。ハロゲン化物での添加は処理後の画像記録材料の光（室内光や太陽光など）による画像保存性、いわゆるプリントアウト性を悪化させるので好ましくない。このため、本発明ではハロゲン化物でない、水溶性の金属塩の形で添加することが好ましい。

【0032】

本発明に好ましく用いるCa、Mg、ZnおよびAgから選ばれる金属イオンの添加時期としては、該非感光性有機銀塩の粒子形成後であって、粒子形成直後、分散前、分散後および塗布液調製前後など塗布直前までであればいずれの時期でもよく、好ましくは分散後、塗布液調製前後である。

【0033】

本発明におけるCa、Mg、ZnおよびAgから選ばれる金属イオンの添加量としては、非感光性有機銀1モルあたり 10^{-3} ～ 10^{-1} モルが好ましく、特に 5×10^{-3} ～ 5×10^{-2} モルが好ましい。

【0034】

本発明の熱現像画像記録材料は、有機銀塩のための還元剤を含む。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質である。フェニドン、ヒドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤

は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層を有する面の銀 1 モルに対して 5 ～ 50 モル%含まれることが好ましく、10 ～ 40 モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤の添加層は支持体に対して画像形成層側のいかなる層でもよい。画像形成層以外の層に添加する場合は銀 1 モルに対して 10 ～ 50 モル%と多めに使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ有効に機能するように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0035】

有機銀塩を利用した熱現像画像記録材料においては広範囲の還元剤を使用することができる。例えば、特開昭 46-6074 号公報、同 47-1238 号公報、同 47-33621 号公報、同 49-46427 号公報、同 49-11554 0 号公報、同 50-14334 号公報、同 50-36110 号公報、同 50-147711 号公報、同 51-32632 号公報、同 51-1023721 号公報、同 51-32324 号公報、同 51-51933 号公報、同 52-84727 号公報、同 55-108654 号公報、同 56-146133 号公報、同 57-82828 号公報、同 57-82829 号公報、特開平 6-3793 号公報、米国特許第 3, 679, 426 号明細書、同第 3, 751, 252 号明細書、同第 3, 751, 255 号明細書、同第 3, 761, 270 号明細書、同第 3, 782, 949 号明細書、同第 3, 839, 048 号明細書、同第 3, 928, 686 号明細書、同第 5, 464, 738 号明細書、独国特許第 2, 321, 328 号明細書、欧州特許公開第 692, 732 号公報などに開示されている還元剤を用いることができる。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよび p-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば 4-ヒドロキシー-3, 5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン；2, 2'-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオニル- β -フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび／またはヒドラジンの組合せ（例えばハイドロキノンと、ビス（エトキシエチル）ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたは

ホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど) ; フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸およびβ-アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸 ; アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ (例えば、フェノチアジンと2, 6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど) ; エチル-α-シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル-α-シアノフェニルアセテートなどのα-シアノフェニル酢酸誘導体 ; 2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、6, 6'-ジブromo-2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンに例示されるようなビス-β-ナフトール ; ビス-β-ナフトールと1, 3-ジヒドロキシベンゼン誘導体 (例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2', 4'-ジヒドロキシアセトフェノンなど) の組合せ ; 3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの5-ピラゾロン ; ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン ; 2, 6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤 ; 2-フェニルインダン-1, 3-ジオンなど ; 2, 2-ジメチル-7-tert-ブチル-6-ヒドロシクロマンなどのクロマン ; 2, 6-ジメトキシ-3, 5-ジカルボエトキシ-1, 4-ジヒドロピリジンなどの1, 4-ジヒドロピリジン ; ビスフェノール (例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4, 4-エチリデン-ビス(2-tert-ブチル-6-メチルフェノール)、1, 1'-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 5, 5-トリメチルヘキサノールおよび2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど) ; アスコルビン酸誘導体 (例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど) ; ならびにベンジルおよびピアセチルなどのアルデヒドおよびケトン ; 3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1, 3-ジオン ; クロマノール (トコフェロールなど) などがある。特に好ましい還元剤は、ビスフェノール、クロマノールである。

【0036】

本発明で用いる還元剤は、水溶液、有機溶媒溶液、粉末、固体微粒子分散物、乳化分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段（例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど）で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0037】

本発明の熱現像画像記録材料は、支持体上の画像形成層が感光性ハロゲン化銀を含むことが好ましい。本発明に用いる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子形成については、特開平 1 1 - 1 1 9 3 7 4 号公報の段落番号 0 2 1 7 ~ 0 2 2 4 に記載されている方法で粒子形成することができるが、特にこの方法に限定されるものではない。

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、十四面体、平板状、球状、棒状、ジャガイモ状等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子あるいは平板状粒子が好ましい。粒子のアスペクト比、面指数など粒子形状の特徴については、特開平 1 1 - 1 1 9 3 7 4 号公報の段落番号 0 2 2 5 に記載されているものと同じである。また、ハロゲン組成の分布はハロゲン化銀粒子の内部と表面において均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、あるいは連続的に変化したものでもよい。また、コア／シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造としては好ましくは 2 ~ 5 重構造、より好ましくは 2 ~ 4 重構造のコア／シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0038】

本発明で用いるハロゲン化銀粒子の粒径分布は、単分散度の値が 3 0 % 以下であり、好ましくは 1 ~ 2 0 % であり、さらに 5 ~ 1 5 % である。ここで単分散度は、粒径の標準偏差を平均粒径で割った値の百分率（%）（変動係数）として定義されるものである。なおハロゲン化銀粒子の粒径は、便宜上、立方体粒子の場合

合は稜長で表し、その他の粒子（八面体、十四面体、平板状など）は投影面積円相当直径で算出する。

【0039】

本発明で用いる感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第ⅤⅠⅠ族あるいは第ⅤⅠⅠⅠ族の金属または金属錯体を含む。周期律表の第ⅤⅠⅠ族あるいは第ⅤⅠⅠⅠ族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、レニウム、ルテニウム、オスニウム、イリジウムである。特に好ましい金属錯体は、 $(\text{NH}_4)_3\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5$ 、 $\text{K}_2\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5$ 、 K_3IrCl_6 、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ である。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モル～ 1×10^{-3} モルの範囲が好ましく、 1×10^{-8} モル～ 1×10^{-4} モルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号公報等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。これら重金属の種類、添加方法に関しては、特開平11-119374号公報の段落番号0227～0240に記載されている。

【0040】

感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている水洗法により脱塩することができるが、本発明においては脱塩してもしなくてもよい。本発明で用いる感光性ハロゲン化銀乳剤は化学増感することが好ましい。化学増感については、特開平11-119374号公報の段落番号0242～0250に記載されている方法を用いることが好ましい。

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0041】

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀に含有するゼラチンとしては、感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。低分子量ゼラチンの分子量は、500～60,000であり、好ましくは分子量1,000～40,000である。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用して

もよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。また、粒子形成時は通常のゼラチン（分子量 100,000 程度）を使用し、脱塩処理後の分散時に低分子量ゼラチンを使用してもよい。

【0042】

分散媒の濃度は 0.05～20 重量%にすることができるが、取り扱い上 5～15 重量%の濃度域が好ましい。ゼラチンの種類としては、通常アルカリ処理ゼラチンが用いられるが、その他に酸処理ゼラチン、フタル化ゼラチンの如き修飾ゼラチンも用いることができる。

本発明に用いる画像記録材料中のハロゲン化銀乳剤は、一種だけを用いてもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）を併用してもよい。

【0043】

本発明で用いる感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩 1 モルに対して感光性ハロゲン化銀 0.01 モル～0.5 モルが好ましく、0.02 モル～0.3 モルがより好ましく、0.03 モル～0.25 モルが特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製を終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に得られる限り特に制限はない。また、混合する際に 2 種以上の有機銀塩水分散液と 2 種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

【0044】

本発明に用いることができる増感色素としては、ハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。例えば、550 nm～750 nm の波長領域を分光増感する色素としては、特開平 10-186572 号公報の一般式 (I I) で表される色素が挙げられ、具体的に

はII-6、II-7、II-14、II-15、II-18、II-23、II-25の色素を好ましい色素として例示することができる。また、750～1400nmの波長領域を分光増感する色素としては、特開平11-119374号公報の一般式(I)で表される色素が挙げられ、具体的には(25)、(26)、(30)、(32)、(36)、(37)、(41)、(49)、(54)の色素を好ましい色素として例示することができる。さらに、J-bandを形成する色素として、米国特許第5,510,236号明細書、同第3,871,887号明細書の実施例5に記載の色素、特開平2-96131号公報、特開昭59-48753号公報に開示されている色素を好ましい色素として例示することができる。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。

【0045】

これら増感色素の添加については、特開平11-119374号公報の段落番号0106に記載されている方法で添加することができるが、特に、この方法に限定されるものではない。

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ～1モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-1} モルである。

【0046】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号公報、米国特許第3,877,943号明細書、同第4,873,184号明細書に開示されている化合物、複素芳香族あるいは脂肪族メルカプト化合物、複素芳香族ジスルフィド化合物、スチルベン、ヒドラジン、トリアジンから選択される化合物などが挙げられる。

特に好ましい強色増感剤は、特開平5-341432号公報に開示されている複素芳香族メルカプト化合物、複素芳香族ジスルフィド化合物、特開平4-182639号公報の一般式(I)あるいは(II)で表される化合物、特開平10-111543号公報の一般式(I)で表されるスチルベン化合物、特開平11-109547号公報の一般式(I)で表わされる化合物である。具体的には特開

平5-341432号公報のM-1～M-24の化合物、特開平4-182639号公報のd-1)～d-14)の化合物、特開平10-111543号公報のSS-01～SS-07の化合物、特開平11-109547号公報の31、32、37、38、41～45、51～53の化合物である。

これらの強色増感剤の添加量は、乳剤層中にハロゲン化銀1モル当たり 10^{-4} ～1モルの範囲が好ましく、ハロゲン化銀1モル当たり0.001～0.3モルの範囲がより好ましい。

【0047】

本発明の熱現像画像記録材料は、高感度かつ高コントラストでDmax（最高濃度）の高い写真性能を得るために、支持体上の画像形成層側に形成された層の少なくとも一層が造核剤を含むことが好ましい。

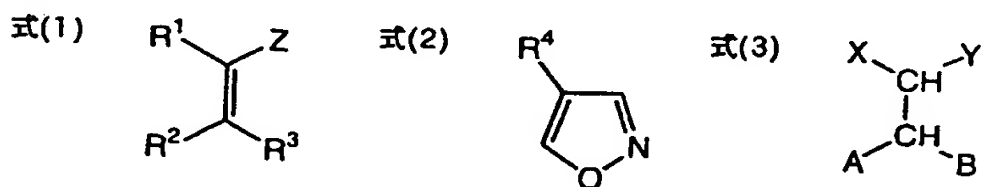
本発明で用いる造核剤の種類は特に制限されないが、好ましい造核剤として、式(1)で表わされる置換アルケン誘導体、式(2)で表わされる置換イソオキサゾール誘導体、および式(3)で表わされるアセタール化合物を挙げることができる。

【0048】

本発明で用いられる式(1)で表わされる置換アルケン誘導体、式(2)で表わされる置換イソオキサゾール誘導体、および式(3)で表わされるアセタール化合物について説明する。

【0049】

【化3】



【0050】

式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。式(1)において、 R^1 とZ、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^2 、あるいは R^3 とZは、互いに結合して環状構造を形成して

もよい。

式(2)において、 R^4 は置換基を表す。

式(3)において、X、Yはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、A、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基またはヘテロ環アミノ基を表す。式(3)において、XとY、あるいはAとBは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0051】

式(1)で表される化合物について詳しく説明する。

式(1)において R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。式(1)において、 R^1 とZ、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^2 、あるいは R^3 とZは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0052】

R^1 、 R^2 、 R^3 が置換基を表す時、置換基の例としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子、クロル原子、臭素原子、または沃素原子）、アルキル基（アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（N-置換の含窒素ヘテロ環基を含む）、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基またはその塩、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ

）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアンモニオ基、オキサモイルアミノ基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、アシルチオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、ホスホリル基、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、シリル基、スタニル基等が挙げられる。

これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0053】

式(1)においてZで表される電子吸引性基とは、ハメットの置換基定数 σ_p が正の値を取りうる置換基のことであり、具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルカンアミド基、スルホンアミド基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、カルボキシ基（またはその塩）、スルホ基（またはその塩）、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、スルホニルオキシ基、またはこれら電子吸引性基で置換されたアリール基等である。ここにヘテロ環基としては、飽和もしくは不飽和のヘテロ環基で、例えばピリジル基、キノリル基、ピラジニル基、キノキサリニル基、ベンゾトリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンツイミダゾリル基、ヒダントイン-1-イル基、スクシンイミド基、フタルイミド基等がその例として挙げられる。

【0054】

式(1)においてZで表される電子吸引性基は、さらに置換基を有していてもよく、その置換基としては、式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 が置換基を表す時に有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。

式(1)において、 R^1 とZ、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^2 、あるいは R^3 とZは、互いに

結合して環状構造を形成していてもよいが、この時形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくは非芳香族のヘテロ環である。

【0055】

次に式(1)で表される化合物の好ましい範囲について述べる。

式(1)に於いてZで表されるシリル基として好ましくは、具体的にトリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリメチルシリルジメチルシリル基等である。

【0056】

式(1)においてZで表される電子吸引性基として好ましくは、総炭素数0～30の以下の基、即ち、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等であり、さらに好ましくは、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等であり、特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基またはカルバモイル基である。

式(1)においてZで表される基は、電子吸引性基がより好ましい。

【0057】

式(1)において R^1 、 R^2 、および R^3 で表される置換基として好ましくは、総炭素数0～30の基で、具体的には上述の式(1)のZで表される電子吸引性基と同義の基、およびアルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ウレイド基、アシルアミノ基、スルホンアミ

ド基、または置換もしくは無置換のアリール基等が挙げられる。

【0058】

さらに式(1)において R^1 は、好ましくは電子吸引性基、アリール基、アルキルチオ基、アルコキシ基、またはアシルアミノ基、水素原子、またはシリル基である。

R^1 が電子吸引性基を表す時、好ましくは総炭素数0～30の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、チオカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、カルボキシ基（またはその塩）、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、さらにシアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、カルボキシ基（またはその塩）、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基が好ましい。特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基である。

R^1 がアリール基を表す時、好ましくは総炭素数6～30の、置換もしくは無置換のフェニル基であり、置換基としては、任意の置換基が挙げられるが、中でも電子吸引性の置換基が好ましい。

式(1)において R^1 は、より好ましくは、電子吸引性基またはアリール基を表す時である。

【0059】

式(1)において R^2 および R^3 で表される置換基として好ましくは、具体的に、上述の式(1)のZで表される電子吸引性基と同義の基、アルキル基、ヒドロキシ基（またはその塩）、メルカプト基（またはその塩）、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、置換もしくは無置換のフェニル基等である。

【0060】

式(1)において R^2 および R^3 は、さらに好ましくは、どちらか一方が水素原子で、他方が置換基を表す時である。その置換基として好ましくは、アルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基(特にパーフルオロアルカンアミド基)、スルホンアミド基、置換もしくは無置換のフェニル基、またはヘテロ環基等であり、さらに好ましくはヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基であり、特に好ましくはヒドロキシ基(またはその塩)、アルコキシ基、またはヘテロ環基である。

【0061】

式(1)においてZと R^1 、あるいはまた R^2 と R^3 とが環状構造を形成する場合もまた好ましい。この場合に形成される環状構造は、非芳香族の炭素環もしくは非芳香族のヘテロ環であり、好ましくは5員～7員の環状構造で、置換基を含めたその総炭素数は1～40、さらには3～30が好ましい。

【0062】

式(1)で表される化合物の中で、より好ましいものの1つは、Zがシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基、またはカルバモイル基を表し、 R^1 が電子吸引性基またはアリール基を表し、 R^2 または R^3 のどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基を表す化合物である。さらにまた一般式(1)で表される化合物の中で特に好ましいものの1つは、Zと R^1 とが非芳香族の5員～7員の環状構造を形成していて、 R^2 または R^3 のどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基を表す化合物である。この時、 R^1 と共に非芳香族の環状構造を形成するZとしては、アシル基

、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基等が好ましく、またR¹としては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。

【0063】

次に式(2)で表される化合物について説明する。

式(2)においてR⁴は置換基を表す。R⁴で表される置換基としては、式(1)のR¹~R³の置換基について説明したものと同一ものが挙げられる。

R⁴で表される置換基は、好ましくは電子吸引性基またはアリール基である。R⁴が電子吸引性基を表す時、好ましくは、総炭素数0~30の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、イミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、さらにシアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環基が好ましい。特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、またはヘテロ環基である。

【0064】

R⁴がアリール基を表す時、好ましくは総炭素数0~30の、置換もしくは無置換のフェニル基であり、置換基としては、式(1)のR¹、R²、R³が置換基を表す時にその置換基として説明したものと同一ものが挙げられる。

R⁴は、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ヘテロ環基、または置換もしくは無置換のフェニル基であり、最も好ましくはシアノ基、ヘテロ環基、またはアルコキシカルボニル基である。

【0065】

次に式(3)で表される化合物について詳しく説明する。

式(3)においてX、Yはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、A、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリー

ルオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環チオ基、ヘテロ環オキシ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。XとY、あるいはAとBは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0066】

式(3)においてX、Yで表される置換基としては、式(1)の $R^1 \sim R^3$ の置換基について説明したものと同一ものが挙げられる。具体的には、アルキル基（パーフルオロアルキル基、トリクロロメチル基等を含む）、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、カルバモイル基、チオカルボニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ホスホリル基、カルボキシ基（またはその塩）、スルホ基（またはその塩）、ヒドロキシ基（またはその塩）、メルカプト基（またはその塩）、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基等が挙げられる。

これらの基はさらに置換基を有していてもよい。またXとYは、互いに結合して環状構造を形成していてもよく、この場合に形成される環状構造としては、非芳香族の炭素環でも、非芳香族のヘテロ環であってもよい。

【0067】

式(3)においてX、Yで表される置換基は、好ましくは総炭素数1～40の、より好ましくは総炭素数1～30の基であり、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、アシルチオ基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アルコキシ基、またはアリール基等が挙げられる。

【0068】

式(3)においてX、Yは、より好ましくはシアノ基、ニトロ基、アルコキシカ

ルボニル基、カルバモイル基、アシル基、ホルミル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、ヘテロ環基、または置換されたフェニル基等であり、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、ホルミル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、ヘテロ環基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等である。

【0069】

XとYが、互いに結合して非芳香族の炭素環、または非芳香族のヘテロ環を形成している場合もまた好ましい。この時、形成される環状構造は5員～7員環が好ましく、その総炭素数は1～40、さらには3～30が好ましい。環状構造を形成するXおよびYとしては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。

【0070】

式(3)においてA、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環チオ基、ヘテロ環オキシ基、またはヘテロ環アミノ基を表し、これらは互いに結合して環状構造を形成していてもよい。式(3)においてA、Bで表される基は、好ましくは総炭素数1～40の、より好ましくは総炭素数1～30の基であり、さらに置換基を有していてもよい。

【0071】

式(3)においてA、Bは、これらが互いに結合して環状構造を形成している場合がより好ましい。この時形成される環状構造は5員～7員環の非芳香族のヘテロ環が好ましく、その総炭素数は1～40、さらには3～30が好ましい。この場合に、A、Bが連結した例(—A—B—)を挙げれば、例えば—O—(CH₂)₂—O—、—O—(CH₂)₃—O—、—S—(CH₂)₂—S—、—S—(CH₂)₃—S—、—S—ph—S—、—N(CH₃)—(CH₂)₂—O—、—N(CH₃)—(CH₂)₂—S—、—O—(CH₂)₂—S—、—O—(CH₂)₃—S—、—N(CH₃)—ph—O—、—N(CH₃)—ph—S—

、 $-N(ph)-(CH_2)_2-S-$ 等である。

【0072】

本発明の式(1)～式(3)で表される化合物は、ハロゲン化銀に対して吸着する吸着性の基が組み込まれていてもよい。こうした吸着基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオ尿素基、チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第4,385,108号、同4,459,347号、特開昭59-195233号、同59-200231号、同59-201045号、同59-201046号、同59-201047号、同59-201048号、同59-201049号、特開昭61-170733号、同61-270744号、同62-948号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号に記載された基があげられる。またこれらハロゲン化銀への吸着基は、プレカーサー化されていてもよい。その様なプレカーサーとしては、特開平2-285344号に記載された基が挙げられる。

【0073】

本発明の式(1)～式(3)で表される化合物は、その中にカプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよい。特にバラスト基が組み込まれているものは本発明の好ましい例の1つである。バラスト基は8以上の炭素数を有する、写真性に対して比較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号に記載のものが挙げられる。

【0074】

本発明の式(1)～式(3)で表される化合物は、その中にカチオン性基（具体的には、4級のアンモニオ基を含む基、または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基等）、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、あるいは塩基により解離しうる解離性基（カルボキシ基、スルホ基、アシルスルファモイル基、カルバモイルスルファモイル基等）が含まれていてもよい。特にエチレンオキシ基

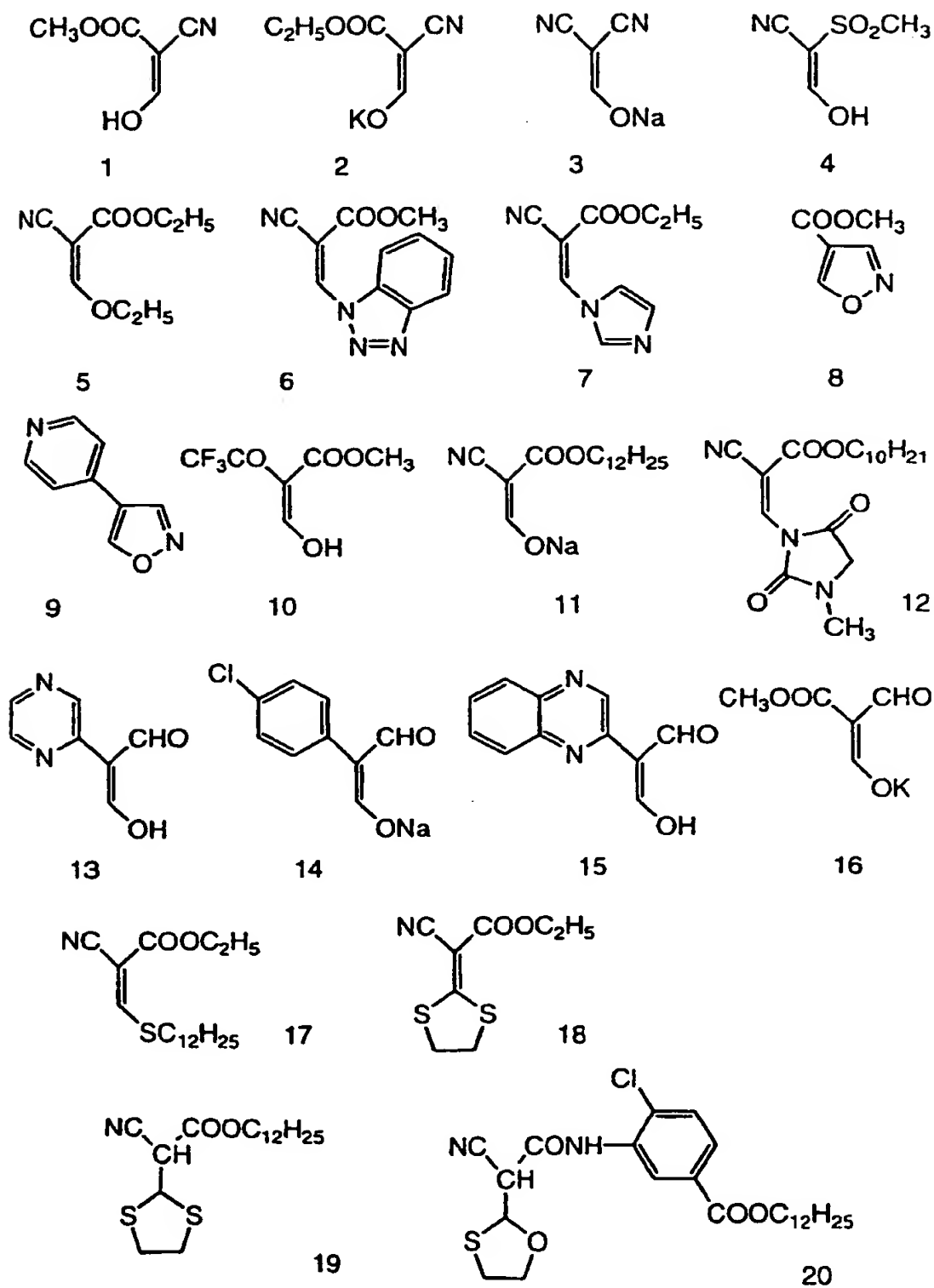
もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、あるいは（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基が含まれているものは、本発明の好ましい例の一つである。これらの基の具体例としては、例えば特開平 7-234471 号、特開平 5-333466 号、特開平 6-19032 号、特開平 6-19031 号、特開平 5-45761 号、米国特許 4994365 号、米国特許 4988604 号、特開平 3-259240 号、特開平 7-5610 号、特開平 7-244348 号、独国特許 4006032 号等に記載の化合物が挙げられる。

【0075】

次に本発明の式(1)～式(3)で表される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

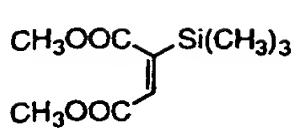
【0076】

【化 4】

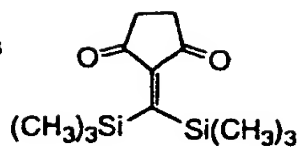


【0077】

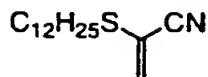
【化 5】



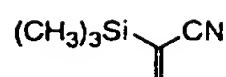
21



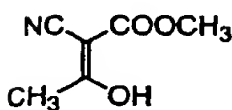
22



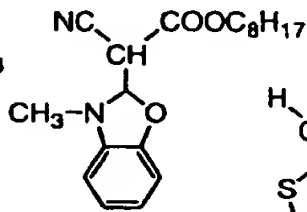
23



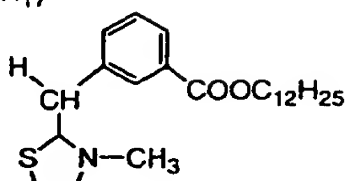
24



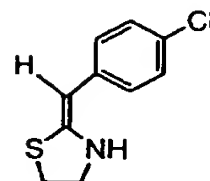
25



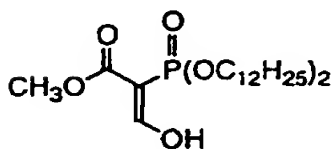
26



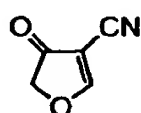
27



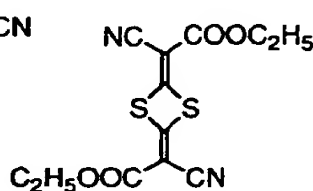
28



29



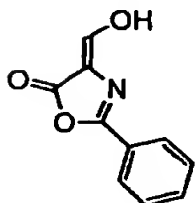
30



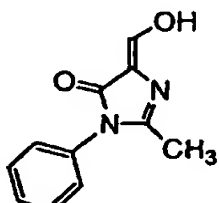
31



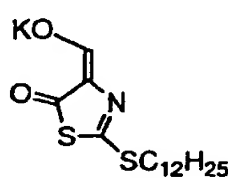
32



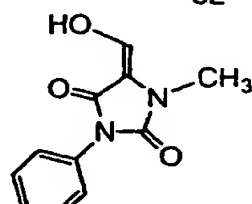
33



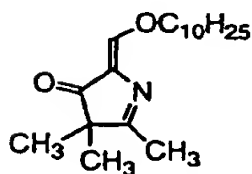
34



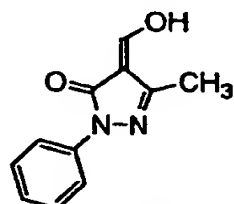
35



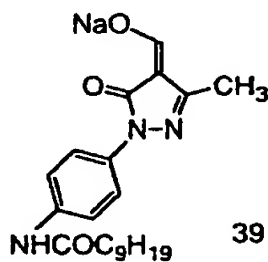
36



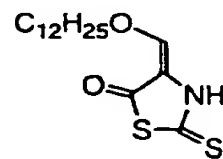
37



38



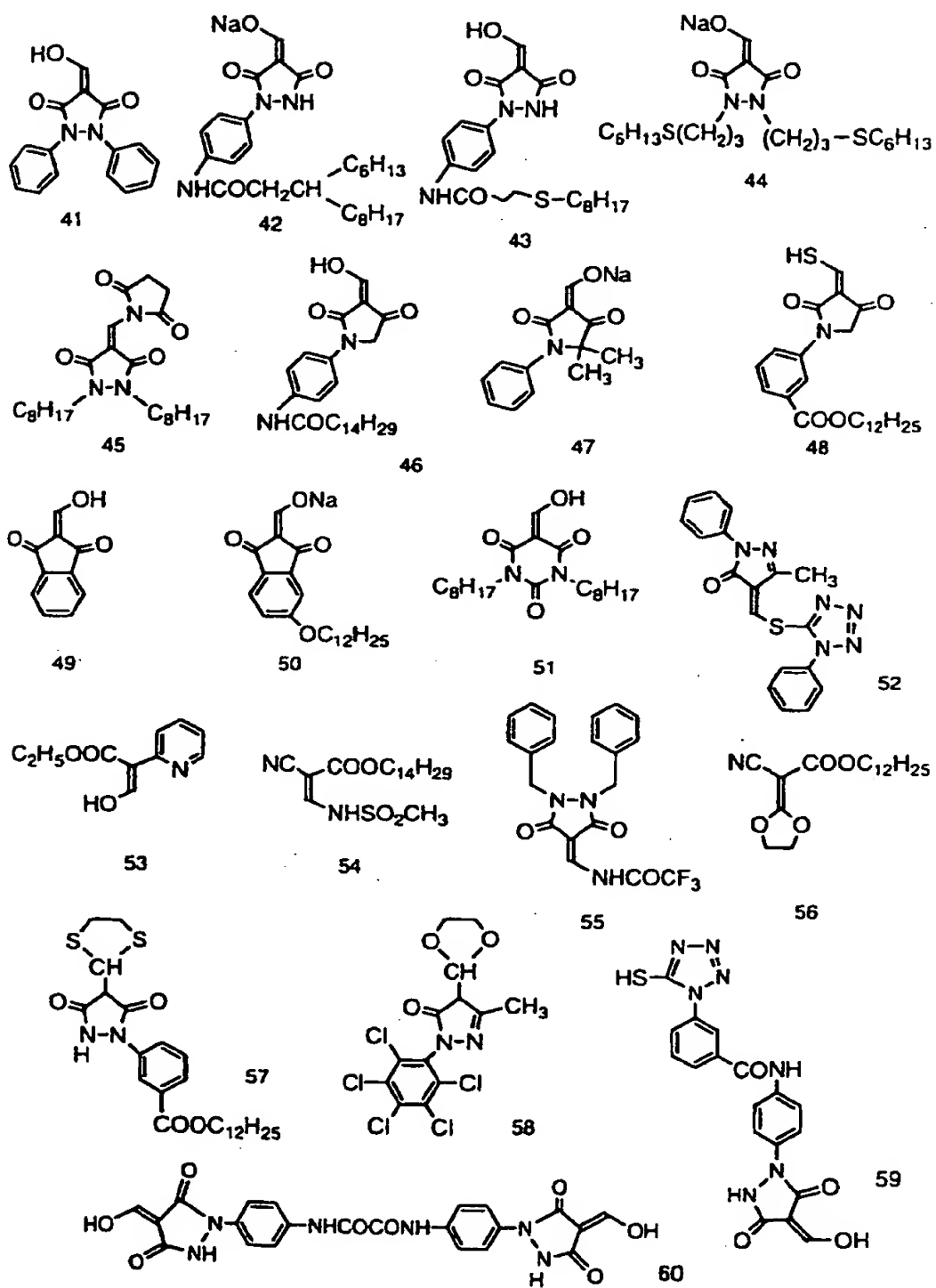
39



40

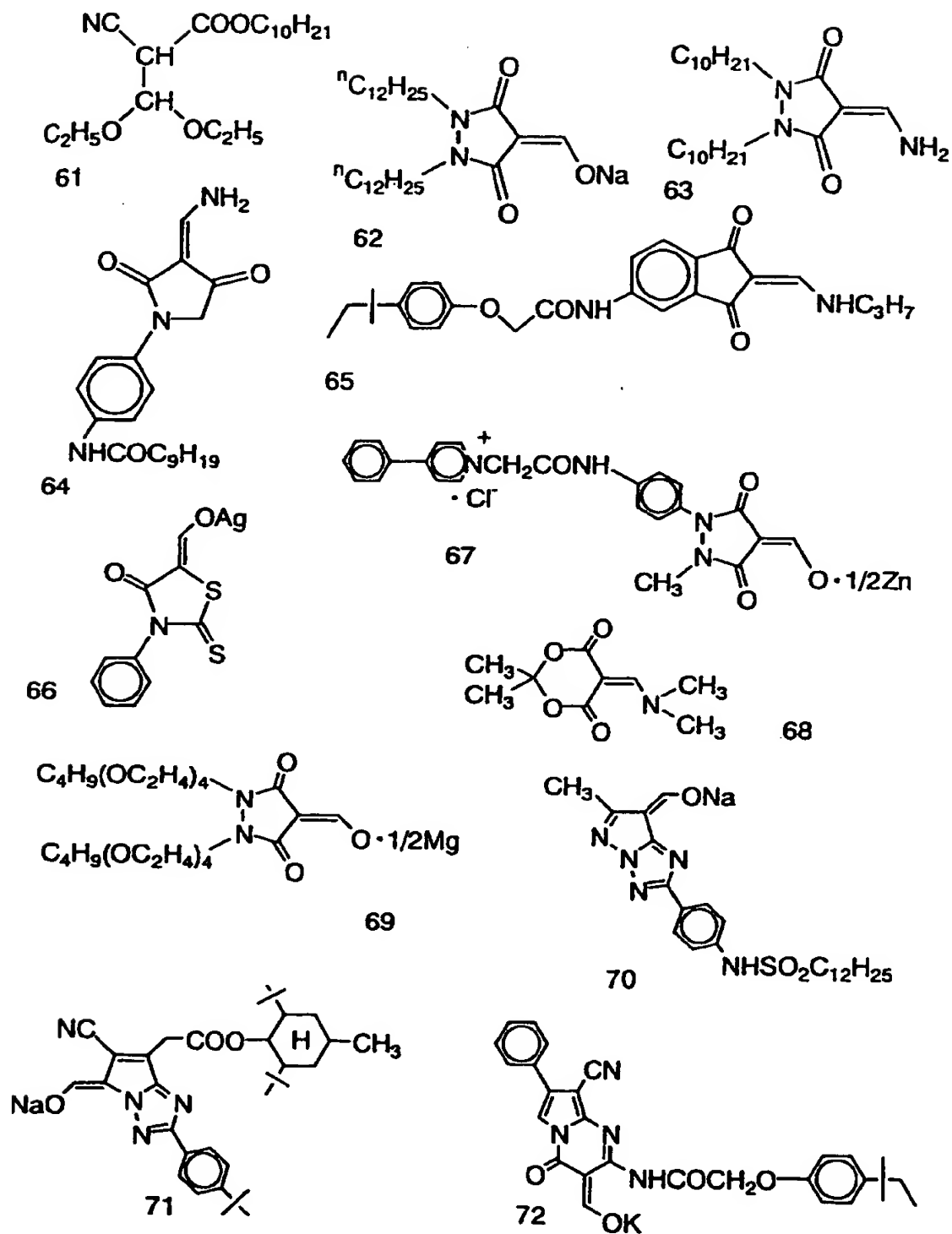
【0 0 7 8】

【化 6】



【0079】

【化 7】



【0080】

式(1)～式(3)で表される化合物は公知の方法により容易に合成することができるが、例えば、米国特許第5545515号明細書、同第5635339号明細書、同第5654130号明細書、国際公開WO-97/34196号公報、あるいは特願平9-309813号明細書、同9-272002号明細書に記載の方法を参考に合成することができる。

【0081】

式(1)～式(3)で表される化合物などの造核剤は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。また上記の化合物の他に、米国特許第5,545,515号明細書、同第5,635,339号明細書、同第5,654,130号明細書、国際公開WO97/34196号公報、米国特許第5,686,228号明細書に記載の化合物、あるいはまた特願平8-279962号明細書、特願平9-228881号明細書、特願平9-273935号明細書、特願平9-309813号明細書、特願平9-296174号明細書、特願平9-282564号明細書、特願平9-272002号明細書、特願平9-272003号明細書、特願平9-332388号明細書に記載された化合物を併用して用いてもよい。

【0082】

上記造核剤は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、造核剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることもできる。

造核剤は、支持体に対して画像形成層側のいずれの層に添加してもよいが、該画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

造核剤の添加量は銀 1 モルに対し $1 \times 10^{-6} \sim 1$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-1}$ モルが最も好ましい。

【0083】

本発明においては、上記造核剤とヒドラジン誘導体を併用して用いてもよい。その場合には下記のヒドラジン誘導体が好ましく用いられる。本発明に好ましく用いられるヒドラジン誘導体はまた、下記の特許に記載された種々の方法により、合成することができる。

【0084】

特公平 6-77138 号公報に記載の (化1) で表される化合物で、具体的には同公報 3 頁、4 頁に記載の化合物。特公平 6-93082 号公報に記載の一般式 (I) で表される化合物で、具体的には同公報 8 頁～18 頁に記載の 1～38 の化合物。特開平 6-230497 号公報に記載の一般式 (4)、一般式 (5) および一般式 (6) で表される化合物で、具体的には同公報 25 頁、26 頁に記載の化合物 4-1～化合物 4-10、28 頁～36 頁に記載の化合物 5-1～5-42、および 39 頁、40 頁に記載の化合物 6-1～化合物 6-7。特開平 6-289520 号公報に記載の一般式 (1) および一般式 (2) で表される化合物で、具体的には同公報 5 頁～7 頁に記載の化合物 1-1)～1-17) および 2-1)。特開平 6-313936 号公報に記載の (化2) および (化3) で表される化合物で、具体的には同公報 6 頁～19 頁に記載の化合物。特開平 6-313951 号公報に記載の (化1) で表される化合物で、具体的には同公報 3 頁～5 頁に記載の化合物。特開平 7-5610 号公報に記載の一般式 (I) で表される化合物で、具体的には同公報 5 頁～10 頁に記載の化合物 I-1～I-38。特開平 7-77783 号公報に記載の一般式 (II) で表される化合物で、具体的には同公報 10 頁～27 頁に記載の化合物 II-1～II-102。特開平 7-104426 号公報に記載の一般式 (H) および一般式 (Ha) で表される化合物で、具体的には同公報 8 頁～15 頁に記載の化合物 H-1～H-44。特願平 7-191007 号明細書に記載の、ヒドラジン基の近傍にアニオン性基またはヒドラジンの水素原子と分子内水素結合を形成するノニオン性基を有するこ

とを特徴とする化合物で、特に一般式 (A)、一般式 (B)、一般式 (C)、一般式 (D)、一般式 (E)、一般式 (F) で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物 N-1 ~ N-30。特願平 7-191007 号明細書に記載の一般式 (1) で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物 D-1 ~ D-55。

さらに 1991 年 3 月 22 日発行の「公知技術 (1 ~ 207 頁)」(アズテック社刊) の 25 頁から 34 頁に記載の種々のヒドラジン誘導体。特開昭 62-86354 号公報 (6 頁 ~ 7 頁) の化合物 D-2 および D-39。

【0085】

本発明に好ましく用いられるヒドラジン誘導体は、適当な有機溶媒、例えばアルコール類 (メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0086】

本発明に好ましく用いられるヒドラジン誘導体は、支持体に対して画像形成層側の該画像形成層あるいは他のバインダー層のどの層に添加してもよいが、該画像形成層あるいはそれに隣接するバインダー層に添加することが好ましい。

本発明に好ましく用いられるヒドラジン誘導体の添加量は、銀 1 モルに対し 1×10^{-6} ~ 1×10^{-2} モルが好ましく、 1×10^{-5} ~ 5×10^{-3} モルがより好ましく、 2×10^{-5} ~ 5×10^{-3} モルが最も好ましい。

【0087】

本発明では超硬調画像形成のために、前記の造核剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、米国特許第 5,545,505 号明細書に記載の

アミン化合物、具体的にはAM-1～AM-5、米国特許第5,545,507号明細書に記載のヒドロキサム酸類、具体的にはHA-1～HA-11、米国特許第5,545,507号明細書に記載のアクリロニトリル類、具体的にはCN-1～CN-13、米国特許第5,558,983号明細書に記載のヒドラジン化合物、具体的にはCA-1～CA-6、特開平9-297368号公報に記載のオニウム塩類、具体的にはA-1～A-42、B-1～B-27、C-1～C-14などを用いることができる。

【0088】

非感光性銀塩、感光性ハロゲン化銀およびバインダーを有する熱現像画像記録材料において、蟻酸あるいは蟻酸塩は強いかぶらせ物質となる。本発明では、熱現像画像記録材料の感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側の蟻酸あるいは蟻酸塩の含有量が銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下であることが好ましい。

【0089】

本発明の熱現像画像記録材料には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を造核剤と併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げるることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げるができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。

本発明において好ましく用いることができる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩は、少量で所望の効果を発現するという点から画像形成層あるいはそれに隣接するバインダー層に添加する。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（画像記録材料1m²あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1～500mg/m²が好ましく、0.5～100mg/m²がより好ましい。

【0090】

本発明では、現像促進剤として特願平 11-73951 号明細書に記載の式 (A) で表されるフェノール誘導体が好ましく用いられる。式 (A) で表されるフェノール誘導体は、上記還元剤と併用することにより強い現像促進効果を示す。具体的には、同明細書に記載の A-1 ~ A-54 が好ましく用いられる。式 (A) で表されるフェノール誘導体は還元剤に対して 0.01 モル% ~ 100 モル% の範囲で使用されることが好ましく、さらには 0.1 モル% ~ 20 モル% の範囲で使用されることが好ましい。

【0091】

式 (A) で表されるフェノール誘導体は支持体に対して画像形成層側の層、即ち画像形成層あるいはこの層側の他のどの層に添加してもよいが、還元剤を含有する層に添加することが好ましい。式 (A) で表されるフェノール誘導体は、水溶液、有機溶媒溶液、粉末、固体微粒子分散物、乳化分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段（例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど）で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0092】

画像を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含めると光学濃度が高くなることがある。また、色調剤は黒色銀画像を形成させるうえでも有利になることがある。色調剤は支持体に対して画像形成層側の層に銀 1 モルあたりの 0.1 ~ 50 % モルの量含ませることが好ましく、0.5 ~ 20 % モル含ませることがさらに好ましい。また、色調剤は現像時のみ有効に機能するように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

有機銀塩を利用した熱現像画像記録材料においては広範囲の色調剤を使用することができる。例えば、特開昭 46-6077 号公報、同 47-10282 号公報、同 49-5019 号公報、同 49-5020 号公報、同 49-91215 号公報、同 49-91215 号公報、同 50-2524 号公報、同 50-32927 号公報、同 50-67132 号公報、同 50-67641 号公報、同 50-114217 号公報、同 51-3223 号公報、同 51-27923 号公報、同 5

2-14788号公報、同52-99813号公報、同53-1020号公報、同53-76020号公報、同54-156524号公報、同54-156525号公報、同61-183642号公報、特開平4-56848号公報、特公昭49-10727号公報、同54-20333号公報、米国特許第3,080,254号明細書、同第3,446,648号明細書、同第3,782,941号明細書、同第4,123,282号明細書、同第4,510,236号明細書、英国特許第1,380,795号明細書、ベルギー特許第841,910号明細書などに開示される色調剤を用いることができる。色調剤の具体例としては、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド（例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート）；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン；N-(アミノメチル)アリアルジカルボキシイミド、（例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびN,N-(ジメチルアミノメチル)-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド）；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤（例えば、N,N'-ヘキサメチレンビス（1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール）、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）および2-(トリブロモメチルスルホニル)-ベンゾチアゾール；ならびに3-エチル-5-[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタ

ル酸など)との組合せ;フタラジン、フタラジン誘導体(たとえば、4-(1-ナフチル)フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジン、6-イソブチルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、5,7-ジメチルフタラジン、および2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体)もしくは金属塩;フタラジンおよびその誘導体とフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ;キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体;色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(III)酸カリウムなど;無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫黄アンモニウムおよび過酸化水素;1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン;ピリミジンおよび不斉-トリアジン(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど)、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン、および1,4-ジ(オ-クロロフェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)などがある。

【0093】

本発明では色調剤として、特願平10-213487号明細書に記載の一般式(F)で表されるフタラジン誘導体が好ましく用いられる。具体的には同明細書に記載のA-1~A-10が好ましく用いられる。

色調剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0094】

本発明の熱現像画像記録材料の熱現像処理前の膜面 pH は 6.0 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 5.5 以下である。その下限には特に制限はないが、3 程度である。

膜面 pH の調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面 pH を低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面 pH を達成する上で好ましい。なお、膜面 pH の測定方法は、特願平 11-87297 号明細書の段落番号 0123 に記載されている。

【0095】

本発明の熱現像画像記録材料において、ハロゲン化銀乳剤および／または有機銀塩は、かぶり防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なかぶりの生成に対してさらに保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なかぶり防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第 2,131,038 号明細書および同第 2,694,716 号明細書に記載のチアゾニウム塩、米国特許第 2,886,437 号明細書および同第 2,444,605 号明細書に記載のアザインデン、米国特許第 2,728,663 号明細書に記載の水銀塩、米国特許第 3,287,135 号明細書に記載のウラゾール、米国特許第 3,235,652 号明細書に記載のスルホカテコール、英国特許第 623,448 号明細書に記載のオキシム、ニトロソ、ニトロインダゾール、米国特許第 2,839,405 号明細書に記載の多価金属塩、米国特許第 3,220,839 号明細書に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第 2,566,263 号明細書および同第 2,597,915 号明細書に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第 4,108,665 号明細書および同第 4,442,202 号明細書に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第 4,128,557 号明細書および同第 4,137,079 号明細書、同第 4,138,365 号明細書および同第 4,459,350 号明細書に記載のトリアジンならびに米国特許第 4,411,985 号明細書に記載のリン化合物などがある。

【0096】

本発明の熱現像画像記録材料は、高感度化やかぶり防止を目的として安息香酸類を含有してもよい。本発明で用いる安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい例としては、米国特許第4,784,939号明細書、同第4,152,160号明細書、特開平9-329863号公報、同9-329864号公報、同9-281637号公報などに記載の化合物が挙げられる。安息香酸類は熱現像画像記録材料のいかなる層に添加してもよいが、支持体に対して画像形成層側の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。安息香酸類の添加は塗布液調製のいかなる工程で行ってもよく、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でもよいが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。安息香酸類の添加量としてはいかなる量でもよいが、銀1モル当たり 1×10^{-6} モル～2モルが好ましく、 1×10^{-3} モル～0.5モルがさらに好ましい。

【0097】

本発明を実施するために必須ではないが、画像形成層にかぶり防止剤として水銀(II)塩を加えることが有利なことがある。この目的のために好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀1モル当たり好ましくは 1×10^{-9} モル～ 1×10^{-3} モル、さらに好ましくは 1×10^{-8} モル～ 1×10^{-4} モルの範囲である。

【0098】

本発明で特に好ましく用いられるかぶり防止剤は有機ハロゲン化物であり、例えば、特開昭50-119624号公報、同50-120328号公報、同51-121332号公報、同54-58022号公報、同56-70543号公報、同56-99335号公報、同59-90842号公報、同61-129642号公報、同62-129845号公報、特開平6-208191号公報、同7-5621号公報、同7-2781号公報、同8-15809号公報、米国特許第5,340,712号明細書、同第5,369,000号明細書、同第5,4

64, 737号明細書に開示されているような化合物が挙げられる。

特願平 11-87297号明細書に記載の式 (P) で表される親水性有機ハロゲン化物がかぶり防止剤として好ましく用いられる。具体的には、同明細書に記載の (P-1) ~ (P-118) が好ましく用いられる。

有機ハロゲン化物の添加量は、Ag 1 mol に対する mol 量 (mol/mol Ag) で示して、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 2 \text{ mol/mol Ag}$ 、より好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ mol/mol Ag}$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ mol/mol Ag}$ である。これらは 1 種のみを用いても 2 種以上を併用してもよい。

【0099】

また、特願平 11-87297号明細書に記載の式 (Z) で表されるサリチル酸誘導体がかぶり防止剤として好ましく用いられる。具体的には、同明細書に記載の (A-1) ~ (A-60) が好ましく用いられる。式 (Z) で表されるサリチル酸誘導体の添加量は、Ag 1 mol に対する mol 量 (mol/mol Ag) で示して、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ mol/mol Ag}$ 、より好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol/mol Ag}$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ mol/mol Ag}$ である。これらは 1 種のみを用いても 2 種以上を併用してもよい。

【0100】

本発明に好ましく用いられるかぶり防止剤として、ホルマリンスカベンジャーが有効であり、例えば、特願平 11-23995号明細書に記載の式 (S) で表される化合物およびその例示化合物 (S-1) ~ (S-24) が挙げられる。

本発明に用いるかぶり防止剤は、水あるいは適当な有機溶媒、例えばアルコール類 (メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し

、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、サンドグライNDERミル、マントンゴーリン、マイクロフルイダイザーあるいは超音波によって分散し用いることもできる。

【0 1 0 1】

本発明に用いるかぶり防止剤は、支持体に対して画像形成層側の層、即ち画像形成層あるいはこの層側の他のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。画像形成層は還元可能な銀塩（有機銀塩）を含有する層であり、好ましくはさらに感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層であることが好ましい。

【0 1 0 2】

本発明の熱現像画像記録材料には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御することや、現像前後の保存性を向上させることなどを目的としてメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでもよいが、 $Ar-SM$ 、 $Ar-S-S-Ar$ で表されるものが好ましい。式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムまたはテルリウム原子を有する芳香環または縮合芳香環である。好ましくは、複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン（例えば、BrおよびCl）、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの）、アルコキシ（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの）およびアリアル（置換基を有していてもよい）からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物をとっては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプ

トベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2, 2'-ジチオビス-(ベンゾチアゾール)、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4, 5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4 (3 H) -キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4, 6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、3-(5-メルカプトテトラゾール)-ベンゼンスルホン酸ナトリウム、N-メチル-N'-{3-(5-メルカプトテトラゾール)フェニル}ウレア、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

これらのメルカプト化合物の添加量としては画像形成層中に銀 1 モル当たり 0.0001~1.0 モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の 1 モル当たり 0.001~0.3 モルの量である。

【0103】

本発明の熱現像画像記録材料は、支持体上に、有機銀塩、還元剤および感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層を有し、画像形成層上には少なくとも 1 層の保護層が設けられていることが好ましい。また、本発明の熱現像画像記録材料は支持体に対して画像形成層と反対側（バック面）に少なくとも 1 層のバック層を有することが好ましく、画像形成層、保護層、そしてバック層のバインダーとしてポリマーラテックスが用いられる。これらの層にポリマーラテックスを用いることによって、水を主成分とする溶媒（分散媒）を用いた水系塗布が可能になり、環境面、コスト面で有利になるとともに、熱現像時にシワの発生がない熱現像画像

記録材料が得られるようになる。また、所定の熱処理をした支持体を使用することにより、熱現像の前後で寸法変化の少ない熱現像画像記録材料が得られる。

【0104】

本発明で用いるバインダーとして以下に述べるポリマーラテックスを用いることが好ましい。

本発明の熱現像画像記録材料の感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層のうち少なくとも1層は以下に述べるポリマーラテックスを全バインダーの50重量%以上用いた画像形成層であることが好ましい。また、ポリマーラテックスは画像形成層だけではなく、保護層やバック層に用いてもよく、特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像画像記録材料を用いる場合には、保護層やバック層にもポリマーラテックスを用いることが好ましい。ただしここで言う「ポリマーラテックス」とは水不溶な疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散されたものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散されたものなどいずれでもよい。なお本発明で用いるポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などに記載されている。分散粒子の平均粒径は1～5000nm、より好ましくは5～1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0105】

本発明で用いるポリマーラテックスとしては、通常の均一構造のポリマーラテックス以外の、いわゆるコア／シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

本発明で用いるバインダーに好ましく用いるポリマーラテックスのガラス転移温度（ T_g ）は保護層、バック層と画像形成層とでは好ましい範囲が異なる。画

像形成層にあっては熱現像時に写真有用素材の拡散を促すため、 $-30\sim 40^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。保護層やバック層に用いる場合には種々の機器と接触するために $25\sim 70^{\circ}\text{C}$ のガラス転移温度が好ましい。

【0106】

本発明で用いるポリマーラテックスの最低造膜温度 (MFT) は $-30^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物 (通常有機溶剤) で、例えば前述の「合成ラテックスの化学 (室井宗一著、高分子刊行会発行 (1970))」に記載されている。

【0107】

本発明で用いるポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などが挙げられる。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれたポリマーでも、また架橋されたポリマーでもよい。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で $5,000\sim 1,000,000$ 、好ましくは $10,000\sim 100,000$ 程度が好ましい。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く、好ましくない。

【0108】

本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層のバインダーとして用いられるポリマーラテックスの具体例としては、メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/ブタジエン/イタコン酸コポリマーのラテックス、エチルアクリレート/メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/スチレン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/アク

リル酸コポリマーのラテックス、スチレン／ブタジエン／ジビニルベンゼン／メ
 タクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート／塩化ビニル／アク
 リル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン／エチルアクリレート／アクリ
 ロニトリル／メタクリル酸コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに具
 体的には、メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸＝33．
 5／50／16．5（重量％）のコポリマーラテックス、メチルメタクリレート
 ／ブタジエン／イタコン酸＝47．5／47．5／5（重量％）のコポリマーラ
 テックス、エチルアクリレート／メタクリル酸＝95／5（重量％）のコポリマ
 ーラテックスなどが挙げられる。また、このようなポリマーは市販もされていて
 、例えばアクリル樹脂の例として、セビアンA-4635、46583、460
 1（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol LX811、814、82
 1、820、857（以上日本ゼオン（株）製）、VONCORT-R3340
 、R3360、R3370、4280（以上大日本インキ化学（株）製）など、
 ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、675、8
 50（以上大日本インキ化学（株）製）、WD-size、WMS（以上イース
 トマンケミカル製）など、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10、
 20、30、40（以上大日本インキ化学（株）製）など、ゴム系樹脂としては
 LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C（以上大日
 本インキ化学（株）製）、Nipol LX410、430、435、438C
 （以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニル樹脂としてはG351、G576
 （以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニリデン樹脂としてはL502、L5
 13（以上旭化成工業（株）製）、アロンD7020、D504、D5071（
 以上三井東圧（株）製）など、オレフィン樹脂としてはケミパールS120、S
 A100（以上三井石油化学（株）製）などを挙げることができる。これらのポ
 リマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いてもよ
 い。

【0109】

画像形成層には全バインダーの50重量％以上として上記ポリマーラテックス
 が好ましく用いられるが、70重量％以上として上記ポリマーラテックスが用い

られることがさらに好ましい。

画像形成層には必要に応じて全バインダーの50重量%以下の範囲でゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は画像形成層の全バインダーの30重量%以下、さらには15重量%以下が好ましい。

【0110】

画像形成層は水系の塗布液を塗布後乾燥して調製することが好ましい。ただし、ここで言う「水系」とは塗布液の溶媒（分散媒）の60重量%以上が水であることをいう。塗布液の水以外の成分はメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。具体的な溶媒組成の例としては以下のようなものがある。水/メタノール=90/10、水/メタノール=70/30、水/エタノール=90/10、水/イソプロパノール=90/10、水/ジメチルホルムアミド=95/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=90/5/5。（ただし数字は重量%を表す。）

【0111】

画像形成層の全バインダー量は0.2~30 g/m²、より好ましくは1~15 g/m²の範囲が好ましい。画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

さらに、保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書の段落番号0025~0029に記載の有機概念図に基づく無機性値を有機性値で割ったI/O値の異なるポリマーラテックスの組み合わせを好ましく用いることができる。

本発明においては必要に応じて、特願平11-143058号明細書の段落番号0021~0025に記載の可塑剤（例、ベンジルアルコール、2,2,4-トリメチルペンタンジオール-1,3-モノイソブチレートなど）を添加して、造膜温度をコントロールすることが出来る。また、特願平11-6872号明細

書の段落番号 0027~0028 に記載の如くポリマーバインダー中に親水性ポリマーを、塗布液中に水混和性の有機溶媒を添加してもよい。

【0112】

それぞれの層には、特願平 10-199626 号明細書の段落番号 0023~0041 に記載の官能基を導入した第一のポリマーラテックスとこの第一のポリマーラテックスと反応しうる官能基を有する架橋剤および／または第二のポリマーラテックスを用いることもできる。

上記の官能基は、カルボキシル基、ヒドロキシル基、イソシアネート基、エポキシ基、N-メチロール基、オキサゾリニル基など、架橋剤としては、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、メチロール化合物、ヒドロキシ化合物、カルボキシル化合物、アミノ化合物、エチレンイミン化合物、アルデヒド化合物、ハロゲン化合物などから選ばれる。架橋剤の具体例として、イソシアネート化合物としてヘキサメチレンイソシアネート、デュラネート WB40-80D、WX-1741（旭化成工業（株）製）、バイヒジュール 3100（住友バイエルウレタン（株）製）、タケネート WD725（武田薬品工業（株）製）、アクアネート 100、200（日本ポリウレタン（株）製）、特開平 9-160172 号公報記載の水分散型ポリイソシアネート；アミノ化合物としてスミテックスレジン M-3（住友化学工業（株）製）；エポキシ化合物としてデナコール EX-614B（ナガセ化成工業（株）製）；ハロゲン化合物として 2,4ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンナトリウムなどが挙げられる。

【0113】

画像形成層用の全バインダー量は $0.2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $1.0 \sim 15 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。

保護層用の全バインダー量は $0.2 \sim 10.0 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.5 \sim 6.0 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。

バック層用の全バインダー量は $0.01 \sim 10.0 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.05 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。

【0114】

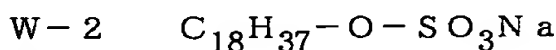
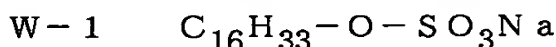
これらの各層は、2層以上設けられる場合がある。画像形成層が2層以上である場合は、すべての層のバインダーとしてポリマーラテックスを用いることが好ましい。また、保護層は画像形成層上に設けられる層であり2層以上存在する場合もあるが、少なくとも1層、特に最外層の保護層にポリマーラテックスが用いられることが好ましい。また、バック層は支持体バック面の下塗り層の上部に設けられる層であり2層以上存在する場合もあるが、少なくとも1層、特に最外層のバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。

【0115】

本明細書における滑り剤とは、物体表面に存在させた時に、存在させない場合に比べて物体表面の摩擦係数を減少させる化合物を意味する。その種類は特に制限されない。

本発明に用いる滑り剤としては、特開平11-84573号公報の段落番号0061~0064、特願平11-106881号明細書の段落番号0049~0062に記載の化合物を挙げることができる。

好ましい滑り剤の具体例としては、セロゾール524（主成分カルナバワックス）、ポリロンA、393、H-481（主成分ポリエチレンワックス）、ハイミクロンG-110（主成分エチレンビスステアリン酸アマイド）、ハイミクロンG-270（主成分ステアリン酸アマイド）（以上、中京油脂（株）製）、



などが挙げられる。

滑り剤の使用量は添加層のバインダー量の0.1~50重量%であり、好ましくは0.5~30重量%である。

【0116】

本発明において、特願平10-346561号明細書、特願平11-106881号明細書に記載のように予備加熱部を対向ローラーで搬送し、熱現像処理部は画像形成層を有する側をローラーの駆動により、その反対側のバック面を平滑面に滑らせて搬送する熱現像処理装置を用いる場合、現像処理温度における熱現像画像記録材料の画像形成層を有する側の最表面層とバック面の最表面層との摩

擦係数の比は、1.5以上であり、その上限に特に制限はないが30程度である。また、 μb は1.0以下、好ましくは0.05~0.8である。この値は、下記の式によって求められる。

摩擦係数の比=熱現像機のローラー部材と画像形成層を有する面との動摩擦係数(μe) / 熱現像機の平滑面部材とバック面との動摩擦係数(μb)

本発明において熱現像処理温度での熱現像処理機部材と画像形成層を有する面および/またはその反対面の最表面層の滑り性は、最表面層に滑り剤を含有させ、その添加量を変えることにより調整することができる。

【0117】

支持体の両面には、特開昭64-20544号公報、特開平1-180537号公報、特開平1-209443号公報、特開平1-285939号公報、特開平1-296243号公報、特開平2-24649号公報、特開平2-24648号公報、特開平2-184844号公報、特開平3-109545号公報、特開平3-137637号公報、特開平3-141346号公報、特開平3-141347号公報、特開平4-96055号公報、米国特許第4,645,731号明細書、特開平4-68344号公報、特許第2,557,641号公報の2頁右欄20行目~3頁右欄30行目、特願平10-221039号明細書の段落番号0020~0037、特願平11-106881号明細書の段落番号0063~0080に記載の塩化ビニリデン単量体の繰り返し単位を70重量%以上含有する塩化ビニリデン共重合体を含む下塗り層を設けることが好ましい。

【0118】

塩化ビニリデン単量体が70重量%未満の場合は、十分な防湿性が得られず、熱現像後の時間経過における寸法変化が大きくなってしまう。また、塩化ビニリデン共重合体は、塩化ビニリデン単量体のほかの構成繰り返し単位としてカルボキシル基含有ビニル単量体の繰り返し単位を含むことが好ましい。このような繰り返し単位を含ませるのは、塩化ビニル単量体のみでは、重合体(ポリマー)が結晶化してしまい、防湿層を塗設する際に均一な膜を作り難くなり、また重合体(ポリマー)の安定化のためにはカルボキシル基含有ビニル単量体が不可欠であるからである。

本発明で用いる塩化ビニリデン共重合体の分子量は、重量平均分子量で 4 5, 0 0 0 以下、さらには 1 0, 0 0 0 ~ 4 5, 0 0 0 が好ましい。分子量が大きくなると塩化ビニリデン共重合体層とポリエステル等の支持体層との接着性が悪化してしまう傾向がある。

【0 1 1 9】

本発明で用いる塩化ビニリデン共重合体の含有量は、塩化ビニリデン共重合体を含む下塗り層の片面当たりの合計膜厚として 0. 3 μ m 以上であり、好ましくは 0. 3 μ m ~ 4 μ m の範囲である。

なお、下塗り層としての塩化ビニリデン共重合体層は、支持体に直接設けられる下塗り層第 1 層として設けることが好ましく、通常は片面ごとに 1 層ずつ設けられるが、場合によっては 2 層以上設けてもよい。2 層以上の多層構成とするときは、塩化ビニリデン共重合体量が合計で本発明の範囲となるようにすればよい。

このような層には塩化ビニリデン共重合体のほか、架橋剤やマット剤などを含有させてもよい。

【0 1 2 0】

支持体は必要に応じて塩化ビニリデン共重合体層のほか、S B R、ポリエステル、ゼラチン等をバインダーとする下塗り層を塗布してもよい。これらの下塗り層は多層構成としてもよく、また支持体に対して片面または両面に設けてもよい。下塗り層の厚み（1 層当たり）は一般に 0. 0 1 ~ 5 μ m、より好ましくは 0. 0 5 ~ 1 μ m である。

【0 1 2 1】

本発明の熱現像画像記録材料には、種々の支持体を用いることができる。典型的な支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル、硝酸セルロース、セルロースエステル、ポリビニルアセタール、シンジオタクチックポリスチレン、ポリカーボネート、両面がポリエチレンで被覆された紙支持体などが挙げられる。このうち二軸延伸したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（P E T）が強度、寸法安定性、耐薬品性などの点から好ましい。支持体の厚みは下塗り層を除いたベース厚みで 9 0 ~ 1 8

0 μ mであることが好ましい。

【0122】

本発明の熱現像画像記録材料に用いる支持体としては、特開平10-48772号公報、特開平10-10676号公報、特開平10-10677号公報、特開平11-65025号公報、特願平9-308898号明細書に記載の二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

【0123】

このような熱処理後における支持体の120℃、30秒加熱による寸法変化率は縦方向(MD)が-0.03%～+0.01%、横方向(TD)が0～0.04%であることが好ましい。

本発明の熱現像画像記録材料には、ゴミ付着の減少、スタチックマーク発生防止、自動搬送工程での搬送不良防止などの目的で、特開平11-84573号公報の段落番号0040～0051に記載の導電性金属酸化物および／またはフッ素系界面活性剤を用いて帯電防止することができる。導電性金属酸化物としては、米国特許第5,575,957号明細書、特願平10-041302号明細書の段落番号0012～0020に記載のアンチモンでドーピングされた針状導電性酸化錫、特開平4-29134号公報に記載のアンチモンでドーピングされた繊維状酸化錫が好ましく用いられる。

【0124】

金属酸化物含有層の表面比抵抗(表面抵抗率)は25℃、相対湿度20%の雰囲気下で $10^{12}\Omega$ 以下、好ましくは $10^{11}\Omega$ 以下がよい。これにより良好な帯電防止性が得られる。このときの表面抵抗率の下限は特に制限されないが、通常 $10^7\Omega$ 程度である。

本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層を有する面およびその反対面の最外層表面の少なくとも一方、好ましくは両方のベック平滑度は、2000秒以下であり、より好ましくは10秒～2000秒である。

本発明におけるベック平滑度は、日本工業規格(JIS)P8119「紙およ

び板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T 4 7 9により容易に求めることができる。

熱現像画像記録材料の画像形成層を有する面の最外層およびその反対面の最外層のベック平滑度は、特開平 1 1 - 8 4 5 7 3 号公報の段落番号 0 0 5 2 ~ 0 0 5 9 に記載の如く、前記両面の層に含有させるマツト剤の粒径および添加量を適宜変化させることによってコントロールすることができる。

【 0 1 2 5 】

本発明では水溶性ポリマーが塗布性付与のための増粘剤として好ましく利用され、天然物でも合成ポリマーでもよく、その種類は特に限定されない。具体的には、天然物としてはデンプン類（コーンスターチ、デンプンなど）、海藻（寒天、アルギン酸ナトリウムなど）、植物性粘着物（アラビアゴムなど）、動物性タンパク（にかわ、カゼイン、ゼラチン、卵白など）、発酵粘着物（プルラン、デキストリンなど）などであり、半合成ポリマーであるデンプン質（可溶性デンプン、カルボキシルデンプン、デキストランなど）、セルロース類（ビスコース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなど）も挙げられ、さらに合成ポリマー（ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリエチレンイミン、ポリスチレンスルホン酸またはその共重合体、ポリビニルスルファン酸またはその共重合体、ポリアクリル酸またはその共重合体、アクリル酸またはその共重合体等、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸またはその共重合体など）などである。

【 0 1 2 6 】

これらの中でも好ましく用いられる水溶性ポリマーは、アルギン酸ナトリウム、ゼラチン、デキストラン、デキストリン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリスチレンスルホン酸またはそ

の共重合体、ポリアクリル酸またはその共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸またはその共重合体などであり、特に増粘剤として好ましく利用される。

【0127】

これらでも特に好ましい増粘剤としては、ゼラチン、デキストラン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸またはその共重合体、ポリアクリル酸またはその共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体などである。これらの化合物は、「新・水溶性ポリマーの応用と市場」（株式会社シーエムシー発行、長友新治編集、1988年11月4日発行）に詳細に記載されている。

【0128】

増粘剤としての水溶性ポリマーの使用量は、塗布液に添加した時に粘度が上昇すれば特に限定されない。一般に液中の濃度は0.01～30重量%、より好ましくは0.05～20重量%、特に好ましくは0.1～10重量%である。これらによって得られる粘度は、初期の粘度からの上昇分として1～200cpが好ましく、より好ましくは5～100cpである。なお、粘度はB型回転粘度計で25℃で測定した値を示す。塗布液などへの添加に当たっては、一般に増粘剤はできるだけ希薄溶液で添加することが望ましい。また添加時は十分な攪拌を行なうことが好ましい。

【0129】

本発明で用いる界面活性剤について以下に述べる。本発明で用いる界面活性剤はその使用目的によって、分散剤、塗布剤、濡れ剤、帯電防止剤、写真性コントロール剤などに分類されるが、以下に述べる界面活性剤を適宜選択して使用することによってそれらの目的は達成することができる。本発明で用いる界面活性剤は、ノニオン性、イオン性（アニオン、カチオン、ベタイン）のいずれも使用できる。さらにフッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。

【0130】

好ましいノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプ

ロピレン、ポリオキシブチレン、ポリグリシジルやソルビタンをノニオン性親水性基とする界面活性剤を挙げることができ、具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコール、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸ジエタノールアミド、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステルを挙げることができる。

【0131】

アニオン系界面活性剤としては、カルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩を挙げることができ、代表的なものとしては脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、 α -スルホン化脂肪酸塩、N-メチル-N-オレイルタウリン、石油スルホン酸塩、アルキル硫酸塩、硫酸化油脂、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンスチレン化フェニールエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物などを挙げることができる。

【0132】

カチオン系界面活性剤としてはアミン塩、4級アンモニウム塩、ピリジウム塩などを挙げることができ、第1～第3脂肪アミン塩、第4級アンモニウム塩（トラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩、アルキルピリジウム塩、アルキルイミダゾリウム塩など）を挙げることが出来る。

ベタイン系界面活性剤としてはカルボキシベタイン、スルホベタインなどを挙げることができ、N-トリアルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N-トリアルキル-N-スルホアルキレンアンモニウムベタインなどを挙げることができる。

【0133】

これらの界面活性剤は、「界面活性剤の応用」（幸書房、刈米孝夫著、昭和5

職権訂正履歴 (職権訂正)

特許出願の番号	平成 11 年 特許願 第 273591 号
受付番号	59900940468
書類名	特許願
担当官	大畑 智昭 7392
作成日	平成 11 年 10 月 7 日

<訂正内容 1>

訂正ドキュメント

明細書

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

明細書中に【発明の詳細な説明】の項を追加しました。

訂正前内容

【0001】

【発明の属する技術分野】

訂正後内容

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

特平 11-273591

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社